

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-283094

(43)公開日 平成5年(1993)10月29日

(51)Int.Cl.⁵H 0 1 M 8/10
8/04
8/08

識別記号

J
W

庁内整理番号

9062-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全11頁)

(21)出願番号

特願平4-103896

(22)出願日

平成4年(1992)3月31日

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 池谷 裕俊

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝総合研究所内

(72)発明者 鶴田 慎司

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝総合研究所内

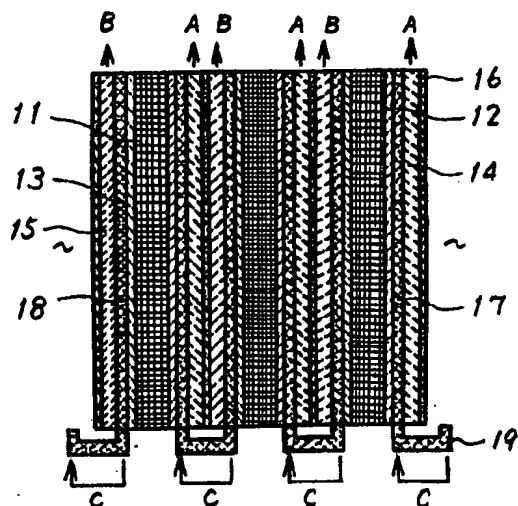
(74)代理人 弁理士 則近 憲佑

(54)【発明の名称】 燃料電池

(57)【要約】

【目的】 固体高分子型燃料電池においては、電解質に水分を供給する、空気極で発生する水分の除去等、複雑な水分の制御が必要となる。本発明は、上記の如く的水分制御を不要にし作動する燃料電池の小型化を図るものである。

【構成】 積層された固体高分子電解質型燃料電池の酸素極側と水素極側を多孔質体によって連結し、水分が通過できるようにする。酸素極側で発生した水分および電池セル内部で水素極側から酸素極側へ移動した水分を集め、これら水分を多孔質体を通して水素極側へ表面張力により移動させ、水素極側に必要な水分の補給に当てる。固体高分子電解質と吸水性もしくは保水性物質を備える燃料電池用電解質を燃料電池に用いられるものである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 燃料極と、酸化剤極と、燃料極及び酸化剤極により挟持された固体高分子電解質とからなり、燃料極と酸化剤極のどちらか一方が水分を発生する電極

(水分発生極)である燃料電池において、燃料極と酸化剤極とが水分通路で連結され、少なくとも通路の水分発生極に接する部分が水分浸透性を有する物質よりなることを特徴とする燃料電池。

【請求項2】 燃料極と、酸化剤極と、燃料極及び酸化剤極とにより挟持された電解質とからなる燃料電池において、電解質が固体高分子電解質と、吸水性もしくは保水性物質とを含有することを特徴とする燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、燃料電池に関する。

【0002】

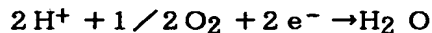
【従来の技術】 従来燃料電池は大型の発電システムとして開発されてきた。したがって、「電池」という名称はあるものの、一種の発電プラントであり、燃料電池セルを中心に、燃料供給システム、水補給システム、燃焼制御システム、冷熱制御システム、その他のシステムから構成された複雑な発電システムとなっている。

【0003】 固体分子電解質型燃料電池は100℃前後*



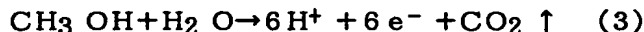
(1)

酸素極側では、



(2)

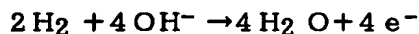
の反応が進行する。燃料極側では常に水素ガスが供給されているため電極表面の水分はこのガスと共に蒸散し、表面の乾燥が起こる。そのため電極表面に存在する酸化触媒による電気化学反応が阻害され、さらに燃料極近傍の固体高分子電解質においてもイオン解離が阻害されてイオン伝導能力が低下する。酸化剤極側では、電極表面で水分が生成しているため、触媒表面と反応物質、すな*



(3)

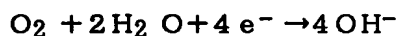
で示すように水の消費を伴うため電極表面の水分はより欠乏し易くなる。

【0009】 一方、電解質中を水酸化イオン(OH⁻)★



(4)

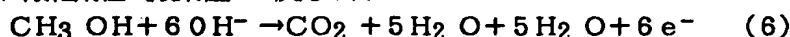
酸化剤極(酸素極)側では、



(5)

の反応が進行する。

【0010】 また、上記の固体高分子電解質をメタノール直接発電に適用すると、酸化剤極(酸素極)の反応は☆



(6)

であり、プロトン導電性固体電解質とは逆に酸化剤極側の水の欠乏と、燃料極側で生成する水の除去が問題となる。

【0011】 しかし、いずれのタイプの電解質を用いた場合においても、上述のような問題を解決するために、従来の固体高分子電解質型の燃料電池はポンプ、ブロウ

*ないしはそれ以下の低温で運転でき、かつこれに準ずる低温で作動するリン酸型燃料電池やアルカリ電解液型燃料電池のような電解液およびこれを保持するマトリックスを用いないため系の簡素化、小型軽量化の可能性のある燃料電池として注目されている。

【0004】 この燃料電池は電解質として電解液の代りにイオン交換能を有する高分子化合物からなる固体高分子電解質を用いることを特徴としており、これにより電解質の流失阻止、陽陰両極の反応物質の混合防止などを簡易な系で実現している。

【0005】 しかし、固体高分子電解質を正常に働かせるためには、電解質膜や電極を加湿するなどにより、イオンの溶媒となる水分の供給が不可欠である。

【0006】 例えば、電解質中を水素陽イオン(プロトン)が移動するタイプの燃料電池では燃料極(陰極、アノード)の乾燥が起こりやすく、特に有機燃料による直接発電の場合には水の消費も起こるのに対し、酸化剤極(陽極、カソード)側では水が生成するため、燃料極への水の補給や酸化剤極表面の水の除去が必要となる。

【0007】 プロトン導電性固体高分子電解質を用いた酸素・水素反応型の燃料電池の例で示すと、燃料極(水素極)側では

※わち酸素との接触が妨げられ電気化学反応が阻害される。

【0008】 また、有機燃料、たとえばメタノールによる直接発電の例では酸化剤極側の反応は上の例(式(2))と同じであるが燃料極(メタノール極)側の反応は、

★が移動するタイプの陰イオン導電性固体高分子電解質を用いた酸素・水素反応型の燃料電池においては、燃料極(水素極)側では、

☆上記の式(4)の反応と同様であるが、燃料極(メタノール極)の反応は、

等を用いた水補給システムや、ガスの温度や流速を制御し生成水を気散させるシステム等複雑な配管系、駆動系、制御系を備えていた。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】 以上のように燃料電池では両電極の水分バランスの制御が運転を正常に行わせ

る上で重要であり、特に固体高分子電解質型燃料電池では電解質自体の水分制御と相俟ってきめ細かい制御を行うことが要求される。しかし、このような制御のための機構を組み込むことは固体高分子電解質型の燃料電池の本来の長所である小型軽量化の妨げとなるばかりでなく、低温作動型の場合には生成水の気散にも外部からのエネルギー供与を必要となるなど種々の困難が伴うという問題がある。

【0013】本発明は、このような複雑な水分制御なしに運転の行える燃料電池を提供するものである。

【0014】

【課題を解決するための手段及び作用】本願の第1の発明は、燃料極と、酸化剤極と、燃料極及び酸化剤極により挟持された固体高分子電解質とからなり、燃料極と酸化剤極のどちらか一方が水分を発生する電極（水分発生極）である燃料電池において、燃料極と酸化剤極とが水分通路で連結され、少なくとも通路の水分発生極に接する部分が水分浸透性を有する物質よりなることを特徴とする燃料電池である。

【0015】本願において、水分発生極とは、燃料電池の運転時における燃料極または酸化剤極上での電極反応により水を生成する電極のことを示す。

【0016】つまり、プロトン導電性の電解質を用いた場合、式（2）に示されるように酸素極が電極反応により水を生成するため、酸化剤極が水分発生極となる。

【0017】逆に陰イオン導電性電解質を用いた場合、式（4）に示すように燃料極が水分発生極となる。

【0018】本発明の燃料電池の構成は、積層された酸化剤極側と燃料極側が、電池セルの外部で、水分通路によって連結され、その通路を電極から発生した水分が水の毛管現象をはじめとする表面張力等の浸透作用で移動するところにその特徴がある。

【0019】したがって、本発明の燃料電池は、酸化剤極と燃料極を結ぶ二つの水分の通路を有する。すなわち電池セルの内部の固体高分子電解質膜を通る通常の通路と、上記電池セルの外部の通路である。

【0020】また本発明の燃料電池の構成の他の特徴は、外部の該通路を通して水分を移動させるために、水の浸透作用のみを用い、ポンプ、ブロウ等の動力装置を用いない点にある。

【0021】したがって、該通路にはポンプその他の一切の動力装置およびそれに付帯する配管、駆動装置、制御装置は設置されていない。

【0022】本発明の燃料電池の特徴である、酸化剤極と燃料極を結ぶ電池セルの外部の水分の通路は、水分が動力を用いずに移動できるものであればどのようなものであってもよいが、通常は、水分が表面張力等の浸透作用で移動できるような、多孔質体、毛細管、細い溝、親水表面、繊維、織物、吸水性ポリマー、これらの混合物等で構成される。

【0023】上記通路を構成する材料は、セラミックス、ガラス、プラスチック、金属その他何であってよい、自由に形状を付与できる点でプラスチックが好ましく、ある程度の耐熱性が欲しい場合には、弗素樹脂の多孔質体や、フェノール樹脂（例えば、フェノール樹脂粒子をポリエステル不織布等が複合化したもの）などの熱硬化樹脂が好ましい。

【0024】これらの材料で構成される通路は、酸化剤極から燃料極まで同一材料で構成されてもよいが、部分的に異なった材料で構成されてもよい。

【0025】また通路は、これらの材料で酸化剤極から燃料極まで連続的に連結されてもよいが、不連続的、部分的にこれらの材料が用いられてもよい。要するに、酸化剤極側と燃料極側を結ぶ水分の通路が電池セルの外部（電池セルの内部の固体高分子電解質膜以外に）あり、それを通して水分が自由に移動できるものであれば、どのような通路でもよい。

【0026】通路の中の水は、通路を連続的に満たしていてもよいし、通路中に断続的に存在してもよい。典型的に連続的の例は、多孔質体で酸化剤極側と燃料極側を結ぶ通路を形成した場合である。水は多孔質体中を連続的に満たし、両極を結ぶ。典型的に断続的な例は、例えばプロトン導電性の固体高分子電解質を用いた場合、酸化剤極側の下方に水受けを作り、酸化剤極側の水をそこに滴下させ、水受けと燃料極側を多孔質体で結んだ場合である。このとき水は酸化剤極と水受けの間で不連続となる。もちろん陰イオン導電性の固体高分子電解質を用いた場合は、燃料極側に水受けを設置し、水受けから酸化剤極を多孔質体で結べばよい。

【0027】また連続と断続を組み合わせることもできる。図10は積層されたすべての酸化剤極側と燃料極側を共通の水路で結んだ場合の燃料電池の概略図である。図10において積層した固体高分子電解質膜11の両側に、燃料極12、酸化剤極13が形成されている。両極に沿って、それぞれ燃料の通路14、酸素の通路15があり、これは隔離板16によって分離されている。燃料および酸化剤（空気）は、それぞれ、矢印A、Bの向きに各通路を流れる。さらに両極12、13に沿って水分の通路となるフェノール樹脂製の多孔質体17が形成され、酸化剤極側と燃料極側が連結されている。この場合には、固体高分子電解質膜の数に対応した可動シャッター28を図のように形成する。この開閉できるシャッターは電気絶縁体で構成されており、閉状態の時、電気、水を遮断する。開状態のときは水を通す。

【0028】通常このシャッターは閉状態になっており、シャッターの両側に電流が流れるのを防いでいる。シャッターの両側の水分のバランスが著しく損なわれた時、一時的にシャッターが開き、水を流してシャッターの両側の水分のバランスを回復する。

【0029】電池セルを複数積層した積層構造の燃料電

池において、任意の酸化剤極側と任意の燃料極側を結ぶことができる。しかし、一般に任意の酸化剤極側と任意の燃料極側を結ぶ時には、上記シャッターその他の何等かの方法により、水を不連続にし、水を通して流れる電流リークを防ぐことが好ましい。

【0030】それに対し、隣り合う電池セルの酸化剤極側と燃料極側を結ぶ通路は、両者が同電位であるため水を不連続にする必要はなく、簡単な構造にすることができる。また水の流路最短にする意味からも特に好ましい構造である。

【0031】また、同一電池セルの酸化剤極側と燃料極側を結ぶ通路も、電流リークは僅かであって、実質的にはあまり問題なく、水を不連続にしなくてもよい。したがって、これも簡単な構造にすることができ、水の流路も短いので特に好ましい構造である。

【0032】本発明の燃料電池においては、積層された酸化剤極側と燃料極側が電池セルの外部で水分の通路により連結され、毛管現象の作用によって、水分が自由に移動できるようになっている。

【0033】例えばプロトン導電性電解質を用いた場合、燃料電池が作動すると、電池セルの内部で、固体高分子電解質膜を通して、水は燃料極側から酸化剤極側へ流れるので、その結果、酸化剤極側が水分が豊富になり、燃料極側が水分が欠乏する。

【0034】両電極の水分のバランスが崩れると、水分は外部の通路を通して酸化剤極側から燃料極側へ、表面張力により移動し、それによって燃料極側の水分が自動的に補給される。また、陰イオン導電性電解質を用いた場合は、逆に酸化剤側から燃料極側へ水分が補給される。

【0035】以上のように、本発明の燃料電池においては、燃料極側又は酸化剤極側に必要な水は、常に自動的に補給される。しかも、この補給は、ポンプなどの動力（エネルギー消費）装置を必要とせず、動力装置に伴う複雑な配管システム、駆動システム、制御システムも不要である。

【0036】更に本発明においては、燃料電池が必要とする水は、燃料電池自身で自給自足することができ、外部からの水の補給は必要ない。このように本発明の燃料電池は、非常に簡単な電池システムであり、小型化が可能である。

【0037】また本発明においては、水は表面張力により、必要十分なだけ常に自動的に供給されるため、ポンプなどの動力装置による供給の場合にみられる、過剰供給あるいは供給不足による電池性能の阻害等のトラブルがない。

【0038】また本願の第2の発明は、燃料極と、酸化剤極と、燃料極及び酸化剤極とにより挟持された電解質とからなる燃料電池において、電解質が固体高分子電解質と、吸水性もしくは保水性物質とを含有することを特

徴とする燃料電池である。

【0039】すなわち、本発明の燃料電池は電解質として通常の固体高分子電解質の主構成物質であるイオン交換能を有する高分子化合物（高分子電解質）の他に膜内に水分を供給・保持し、あるいは濃度勾配にしたがって水分を通過させ得る吸水性もしくは保水性物質を並存させたものを用いていることを特徴としている。

【0040】本発明の燃料電池に用いる電解質の構成及び機構を模式図によって説明する。図1にプロトン導電性の場合の本発明に係る電解質の構造模式図を示す。図1において、燃料電池用電解質1は、固体高分子電解質2内に吸水性もしくは、保水性物質3が保持されている。

【0041】図2にこの電解質内での物質移動の模式図を示す。図2で明らかなように本発明の燃料電池用電解質は高分子固体電解質本来のイオン（プロトン）導電性を示すと共に、吸水性もしくは保水性物質の働きにより自ら吸水性ないし保水性を示すため酸化剤極触媒表面で生成した水を速やかに吸収して触媒表面に常に反応性物質と接触できる状態に保ち、同時に膜内および燃料極表面の乾燥を防止する働きも示す。

【0042】つまり、燃料極側で生成したプロトンは、固体高分子電解質のプロトン導電性により酸化剤極側（矢印4の方向）に輸送される。また、酸化剤極側で生成した水は、吸水性もしくは保水性物質の働きにより、矢印5、及び矢印5'の如く、燃料極表面及び電解質内に送られ水分が保持される。

【0043】また、陰イオン導電性の固体高分子電解質の場合、上記とは場合全く固体に燃料極側で生成した水は酸化剤極表面及び電解質内に送られ水分が保持される。

【0044】以上のように本発明に係る電解質は自ら吸水性ないし保水性を示すため一方の電極触媒表面で生成した水を速やかに吸収して触媒表面を常に反応性物質と接触できる状態に保つと共に、吸収した水は電解質中を濃度勾配にしたがって拡散し、他方の電極表面の乾燥を防止する働きも示す。さらにこの過程において電解質自体も外部からの加湿無しに常に有効なイオン解離、イオン伝導特性を維持できるという優れた性質を示す。

【0045】したがって本発明の燃料電池では、加湿・給水のための別段の機構を設ける必要はなく、また生成水除去のための機構も簡素化できる。

【0046】本発明に係る吸水性もしくは保水性物質としては、澱粉／アクリロニトリル共重合体、架橋アクリル酸塩、架橋ポリエチレンオキサ이드等の吸水性高分子化合物；シリカヒドロゲル、変成蛋白質（ゼラチン）等のゲル状化合物などが利用できる。

【0047】また本発明に係る固体高分子電解質は、プロトン導電性固体高分子電解質として、パーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー（商品名；Nafion（米

国Du Pont社製)スルホン酸基を有するポリスチレン系の陽イオン交換膜、陰イオン導電性固体高分子電解質として、陰イオン交換膜である商品名:Permaplex BHD(伊:フィアット社製)を挙げることができる。

【0048】本発明に係る電解質の最も簡便な製法は固体高分子電解質に吸水性もしくは保水性物質、たとえばポリビニルアルコールなどの水溶液を含浸させる方法である。

【0049】しかし、これらの吸水性もしくは保水性物質は使用条件下で固体高分子電解質中に固定されている必要があり、したがって燃料電池の構造、使用温度、燃料、酸化剤などの条件によっては予め固体化のための処理を必要とする場合もある。そのために、固体高分子電解質に吸水性もしくは保水性物質の前駆体ないしその溶液を含浸させた後この前駆体を処理して電解質膜に吸水性もしくは保水性物質を固定する方法が有効である。たとえば、水溶性高分子を固体高分子電解質に含浸させた後、架橋剤で処理して不溶化する方法、ケイ酸アルカリを固体高分子電解質膜に含浸させた後、酸処理によりゲル化する方法等が利用できる。

【0050】また、固体高分子電解質を製造する段階で吸水性もしくは保水性物質を共存させる方法として固体高分子電解質の溶液と吸水性もしくは保水性物質の溶液とを同時にキャストイングした後、溶媒を除去する方法なども利用できる。

【0051】このようにして作製した電解質膜と燃料極、酸化剤極を組合わせることにより本発明の燃料電池を製造することができる。

【0052】本発明に係る電解質は加湿・給水の必要がほとんど無く、またその水分透過性により、この膜で隔てられた陽陰両極の水分バランスのコントロールも極めて容易になるという特徴を有する。

【0053】したがって、この電解質を用いた本発明の固体高分子電解質型の燃料電池は燃料もしくは酸化剤を介しての電解質加湿のための機構を必要とせず、また再結合反応によって生成する水分の一部を電解質内及び電解質の反対側に移動させて再利用するため低温型燃料電池で特に問題とされる排水・排蒸気処理に要する機構も削減ないし簡略化し得る。

【0054】さらに、本発明の燃料電池をメタノール等の有機燃料による直接発電型燃料電池として用いる場合にも、例えばプロトン導電性固体高分子電解質を用いる場合には燃料極側で消費する水を酸化剤極側での生成水で補うことができ、陰イオン導電性固体高分子電解質を用いる場合には酸化剤極側で消費する水を燃料極側での生成水で補給できる。したがって反応水供給用容器の小容積化ないし水循環系の省略が可能となる。

【0055】以上のように本発明に係る電解質は水分コントロールが容易にし、これを用いた本発明の燃料電池

は制御が容易で小型であるという実用上極めて有利な特性を示す。

【0056】

【実施例】以下の本発明の実施例を説明する。

(実施例1) 積層型の小形固体高分子電解質型の燃料電池を試作した。積層された電池セルの大きさは、縦8cm、横5cm、厚さ3cmである。

【0057】図3は本発明の固体高分子電解質型の燃料電池の一実施様態を示す部分断面図、図4は部分平面図である。本燃料電池は図示していない冷却部によって、運転時60℃となるように調整されている。

【0058】図3において、積層した固体高分子電解質膜11の両側に、水素(燃料)極12、酸素(酸化剤)極13が形成されている。両極に沿ってそれぞれ水素(燃料)の通路14、酸素(空気)の通路15があり、これらは隔離板16によって分離されている。水素(燃料)および酸素(空気)は、それぞれ矢印A、Bの向きに各通路を流れる。また、各セルは、電気的に導通されている。

【0059】両極12、13に沿ってそれぞれ水分の通路となるフェノール樹脂製の多孔質体17、18が形成されている。図4に垂直方向の断面図をしめす。図4に示したように、多孔質体17、18は水素(燃料)極12、酸素(酸化剤)極13の一部を覆っている。

【0060】多孔質体が覆っている部分から、両極と多孔質体の間に水の授受が行われる。多孔質体が覆っていない部分から、両極と水素(燃料)あるいは酸素(空気)との反応が行われる。多孔質体が両極を覆うパターンは、それぞれの条件に応じて、最適になるように決めることができる。例えば、水素の入口は乾燥しやすいからパターン密度を高く、出口は密度を低く等である。

【0061】多孔質体17、18は多孔質体の連結部19によって一体構造になっており、多孔質体の中の水は毛管現象により移動することができる。

【0062】燃料電池の運転中は、水は固体高分子電解質膜11を通して、水素(燃料)極12から酸素(酸化剤)極13へ流れる。流れた水および酸素(酸化剤)極13で反応により生成した水は、多孔質体18で吸い取られ、表面張力により19を通り、17に供給される。17から水は再び水素(燃料)極12に吸収され、固体高分子電解質膜11を通して循環する。

(実施例2) 積層型の小形固体高分子電解質型燃料電池を試作した。積層された電池セルの大きさは、縦6cm、横7cm、厚さ3cmである。

【0063】図5は本発明の固体高分子電解質型燃料電池の一実施様態を示す部分断面図である。本燃料電池は図示していない冷却部によって、運転時60℃となるように調整されている。

【0064】図5において、積層した固体高分子電解質膜11の両側に、水素(燃料)極12、酸素(酸化剤)

極13が形成されている。両極に沿ってそれぞれ水素（燃料）の通路14、酸素（空気）の通路15があり、これらは隔離板16によって分離されている。水素（燃料）および酸素（空気）は、それぞれ矢印A、Bの向きに各通路を流れる。

【0065】水素（燃料）極12に沿って水分の通路となるフェノール樹脂製の多孔質体17が形成されている。多孔質体17は前記図4と同様に水素（燃料）極12の一部を覆っている。

【0066】多孔質体が覆っている部分から、水素（燃料）極と多孔質体の間に水の授受が行われる。多孔質体が覆っていない部分から、水素（燃料）極と水素（燃料）との反応が行われる。多孔質体が水素（燃料）極を覆うパターンは、それぞれの条件に応じて、最適になるように決めることができる。例えば、水素の入口は乾燥しやすいからパターン密度は高く、出口は密度を低く等である。

【0067】多孔質体17は水受け部20の底に接しており、水受け部20の水を吸い上げることができる。水受け部20は酸素（酸化剤）極13で生成した水および流れ込んだ水が流れ落ち、蓄えられるようになっている。

10

*【0068】燃料電池の運転中は、水は固体高分子電解質膜11を通して、水素（燃料）極12から酸素（酸化剤）極13へ流れる。流れた水および酸素（酸化剤）極13で反応により生成した水は、酸素（酸化剤）極13に沿って流れ落ち、水受け部20に蓄えられる。蓄えられた水は毛管現象により多孔質体17を通して矢印Cの方向に供給される。多孔質体17から水は再び水素（燃料）極12に吸収され、固体高分子電解質膜11を通して循環する。

（実施例3～実施例11、及び比較例1～比較例12）実施例3～実施例8として、固体高分子電解質に市販のパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマーからなる固体高分子電解質（商品名：Nafion；米国Du Pont社製）を用い、これに吸水性もしくは保水性物質、またはこれらの前駆体ないしその溶液を含浸させ、必要に応じて吸水性もしくは保水性物質を固体高分子電解質に固定化するための各種処理を施すことにより本発明の電解質を作製した。含浸させた物質および処理の方法は表1に示す。

【0069】

【表1】

*

実施例 番 号	膜 製 法		吸水率 (wt%)	相対 導電率
	浸 物 質	処理方法		
3	澱粉／ポリアクリル酸Na	加熱重合	47	130
4	不飽和化澱粉／アクリロニトリル	加熱重合	38	76
5	カルボキシメチルセルロース	架橋剤処理	14	118
6	ポリビニルアルコール	架橋剤処理	22	84
7	ポリアクリル酸Na	加熱重合	39	135
8	シリカゾル／ポリビニルアルコール	加温	28	103

得られた燃料電池用電解質についてJIS K 7209に準じた方法で吸水率を測定した。すなわち、試料とする電解質膜を50℃で1日乾燥した後約23℃の水中に1日浸漬し、浸漬前後の重量差から単位量当りの吸水率を求めた。この結果を表1に併記した。

【0070】また、実施例9～実施例11として上述の

Nafionの溶液（Aldrich社製）と吸水性ポリマーの溶液とをガラス板上に塗布し、溶媒を乾燥除去し、製膜した場合の結果を表2に示す。

【0071】

【表2】

実施例 番 号	膜 製 法		吸水率 (wt%)	相対 導電率
	塗布物質	固体重量比混合率		
9	澱粉／ポリアクリル酸Na	0.1	214	142
10	ポリビニルアルコール	0.05	87	121
11	ポリアクリル酸Na	0.05	92	153

尚、表2において固体比混合率とは、固体高分子電解質と吸水性もしくは保水性物質の混合比率を示し、(固体高分子電解質の重量/吸水性もしくは保水性物質の重量)を示す。

【0072】また、比較例1及び比較例2として各々市販のNafion膜をそのまま用いた場合、および吸水*

*性ポリマーの一種である澱粉／ポリアクリル酸ナトリウム共重合ポリマーのみにより製膜した試料の場合の吸水率を表3に示す。

【0073】

【表3】

比較例 番 号	電 解 質 膜	吸水率 (wt%)	相対 導電率
1	パーフルオロカーボンスルホン酸 (Nafion)	5	100
2	澱粉／ポリアクリル酸ナトリウム共重合ポリマー	86000	32

なお、各表の最終列にはこれらの膜を吸水率測定終了後の状態(吸水状態)で二枚の白金板ではさみ測定した単位厚さの交流インピーダンスの値(1kHzで測定)から求めた導電率を市販Nafion膜の値を基準とした相対導電率として百分率で示した。

【0074】これらの表1、表2、及び表3から明らかに本発明に係る電解質は吸水性もしくは保水性物質を含まない固体高分子電解質膜に比べ高い保水能を有し、かつ、電解質膜本来の特性により高いイオン導電性を示すことが分かる。

【0075】次に、これらの膜の幾つかを用い固体高分子電解質型の模擬燃料電池を作製した。その模式図を図6に示す。まず、電解質の両面に白金担持カーボン粉末とフッ化炭素からなる触媒層を熱圧着し、これにニッケルメッシュを接触させて集電体としたこの発電体6を図6に示すような模擬セル容器25に収納し、電極両面に空気および燃料を供給するための空気室8、空気入口21、空気出口22及び燃料室7、燃料入口9、燃料出口10を設け、模擬燃料電池を作成した。

【0076】前記模擬燃料電池を用い実施例9の燃料電池用電解質膜と比較例1の電解質膜を用いて作製した固体高分子電解質型の模擬燃料電池の燃料極側に80℃の温水中を通過させた水素ガスを供給した場合の電位-電

流曲線を図7に実線で示す。実施例2(図中91)の方が比較例(図中93)より発電特性が優れていることがわかる。さらに、供給燃料を乾燥水素に切り替えると各々破線で示す曲線に変化したが、比較例(図中94)で大幅な特性低下が認められるのに対し、実施例(図中92)では供給水分量低下の影響が小さいことがわかる。

【0077】さらに、これらのセルに60℃に加熱したメタノールを供給したところ、図5のような特性が得られ、メタノールと共に水を供給しなくても発電が可能であることがわかった。

【0078】図9はメタノールを燃料極に供給したときの電解質上での物質移動を示す概略図である。図9

(a)に示すように、電解質中の吸水性もしくは保水性物質の作用によりメタノールからのプロトン生成に必要な水を酸化剤側から補充できればメタノールのみの供給によっても電気化学的反応が進むが図9(b)に示す如く、酸化剤側からの水の補充がない場合は、電気化学的反応は生起しないと考えられる。

(実施例12) 積層型の小形固体高分子電解質型燃料電池を試作した。積層された電池セルの大きさは、縦8cm、横5cm、厚さ3cmである。

【0079】図10は本発明の固体高分子電解質型燃料電池の一実施形態を示す部分断面図である。実施例3は

30

40

50

以下の1点を除き、実施例1と同一である。

【0080】異なる点は、積層されたすべての多孔質体17、18が共通の多孔質体の連結部26によって一体構造になっており、多孔質体の中を水は表面張力等により自由に移動することができる。ただし、この共通の連結部26は、電気絶縁体のシャッター28によって、各電池セル毎に区切られている。通常時このシャッターは閉状態で、共通の連結部26を通して流れる電流を遮断している。

【0081】燃料電池の運転中は、水は固体高分子電解質膜11を通して、水素（燃料）極12から酸素（酸化剤）極13へ流れる。流れた水および酸素（酸化剤）極13で反応により生成した水は、多孔質体18で吸い取られ、表面張力等により19を通り、17に供給される。17から水は再び水素（燃料）極12に吸収され、固体高分子電解質膜11を通して循環する。

【0082】運転中にシャッター28は随時開き、共通の連結部26中の水にバランスを調整する。調整後、シャッター28は再び閉じて、閉状態を維持する。

（実施例13）積層型の小型固体高分子電解質燃料電池を試作した。積層された電池セルの大きさは、縦8cm、横5cm、厚さ3cmである。

【0083】図11は本発明の固体高分子電解質型燃料電池の一実施様態を示す部分断面図である。実施例4は以下の2点を除き、実施例1と同一である。

【0084】異なる点の一つは、積層された電池セルの最両側の水素（燃料）極および酸素（酸化剤）極がシャッター29付きの多孔質体の連結部27によって連結されており、多孔質体の中を水は表面張力等により自由に移動することができる。ただし、この連結部27は、電気絶縁体のシャッター29によって閉じられており、連結部27を通して流れる電流を遮断している。

【0085】異なる点の他の一つは、電池セルの水素（燃料）極および酸素（酸化剤）極の表面に多孔質体は形成されておらず、代わりに細い溝が形成されている点である。水を表面張力等により、細い溝を伝わって移動し、両極の表面を潤す。

【0086】燃料電池の運転中は、水は固体高分子電解質膜11を通して、水素（燃料）極12から酸素（酸化剤）極13へ流れる。流れた水および酸素（酸化剤）極13で反応により生成した水は、電極上に形成された細い溝30を伝わって流れ、多孔質体の連結部19を通り、水素（燃料）極側に供給される。ここから水は表面張力等により水素（燃料）極上に形成された細い溝31を伝わって流れ、再び水素（燃料）極12に吸収され、固体高分子電解質膜11を通して循環する。

【0087】運転中にシャッター29は両側の水分のアンバランスを検知して開き、連結部27中の水のバランスを調整する。調整後、シャッター29は再び閉じて、閉状態を維持する。

【0088】

【発明の効果】以上説明したように、本発明を用いれば固体高分子型燃料電池において、複雑な水分制御なしに作動することができ、加湿・給水のためのシステムが不要であり、燃料電池の小型化が実現できる。

【0089】また、本発明に係る電解質によれば、複雑な水分制御なしに燃料電池を作動させることができ、特に今まで水との同時供給が必要であったメタノール燃料のみの供給による直接発電も可能となり、燃料電池の小型化に一層寄与するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の燃料電池用電解質膜の構造模式図。

【図2】 プロトン導電性の固体高分子電解質を用いた本発明の燃料電池用電解質膜内での物質移動の模式図。

【図3】 本発明の一実施様態を示す部分断面図。

【図4】 本発明の一実施様態を示す部分断面図。

【図5】 本発明の一実施様態を示す部分断面図。

【図6】 本発明の実施例に係る模擬燃料電池の構成図。

【図7】 本発明の実施例に係る燃料電池に水素ガスを供給した場合の電位-電流特性図。

【図8】 本発明の実施例に係る燃料電池にメタノールを供給した場合の電位-電流特性図。

【図9】 メタノール直接発電の場合における本発明の固体高分子電解質膜内での物質移動の模式図。

【図10】 本発明の一実施様態を示す部分断面図。

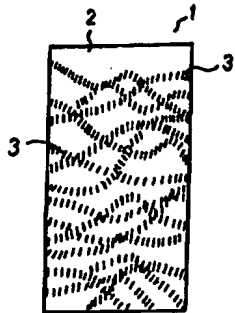
【図11】 本発明の一実施様態を示す部分断面図。

【符号の説明】

- 1…燃料電池用電解質
- 2…固体高分子電解質
- 3…吸水性もしくは保水性物質
- 4…電解質内のプロトンの移動方向
- 5…電解質内のH₂Oの移動方向
- 5'…電解質内のH₂Oの移動方向
- 6…発電素子
- 7…燃料室
- 8…空気室
- 9…燃料入口
- 10…燃料出口
- 11…固体高分子電解質膜
- 12…水素（燃料）極
- 13…酸素（空気）極
- 14…水素（燃料）の通路
- 15…酸素（空気）の通路
- 16…隔離板
- 17、18、19…多孔質体
- 20…水受け部
- 21…空気入口
- 22…空気出口
- 23…負極端子

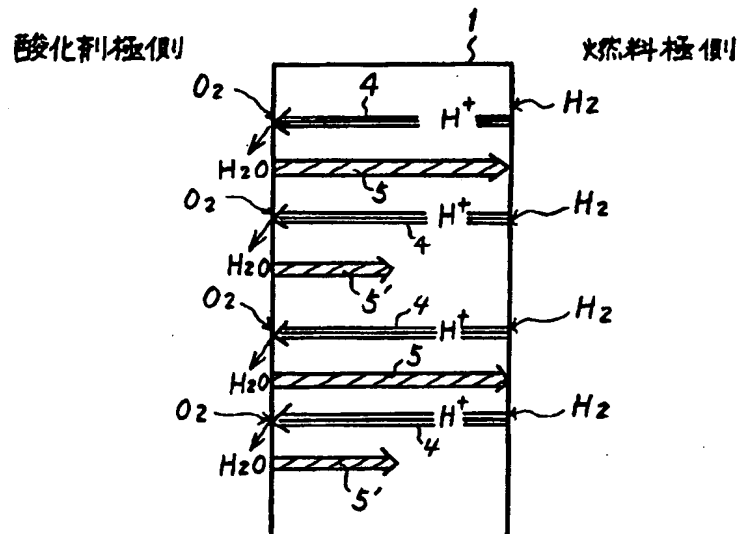
- 24…正極端子
 25…模擬セル容器
 26…共通の連結部
 27…連結部
 28、29…シャッター
 30…酸素（酸化剤）極の細い溝

【図1】

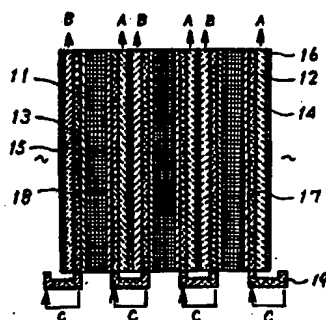


- 31…水素（燃料）極の細い溝
 91…湿潤水素ガス供給時の本実施例の発電特性
 92…乾燥水素ガス供給時の本実施例の発電特性
 93…湿潤水素ガス供給時の比較例の発電特性
 94…乾燥水素ガス供給時の比較例の発電特性

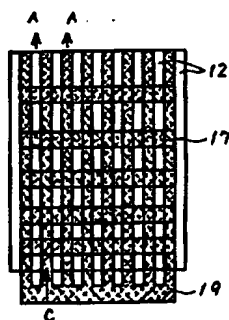
【図2】



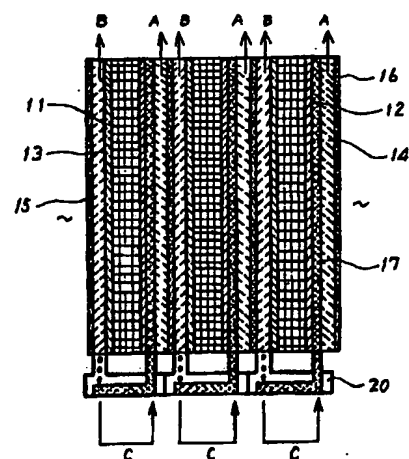
【図3】



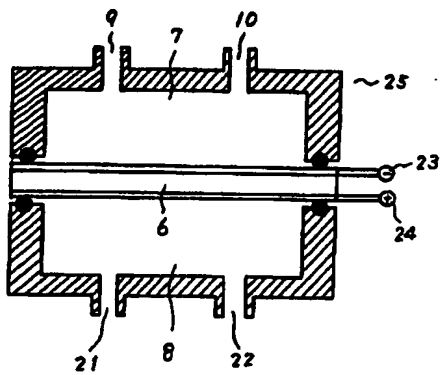
【図4】



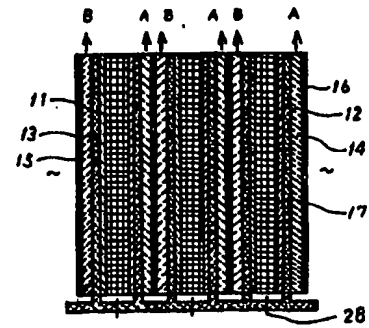
【図5】



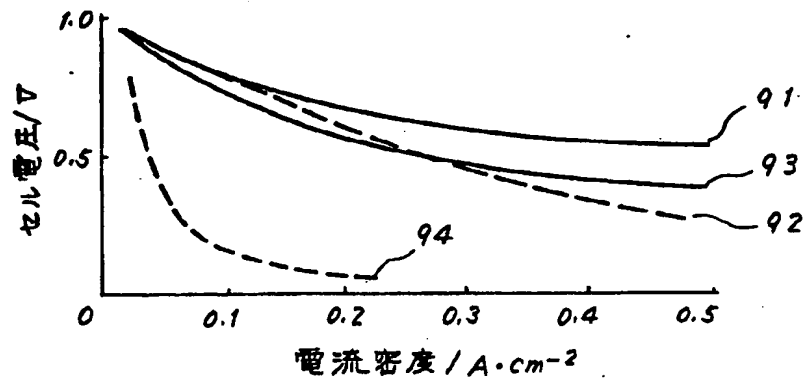
【図6】



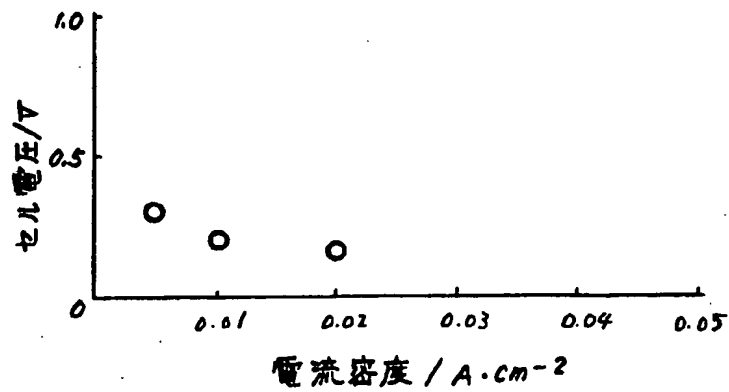
【図10】



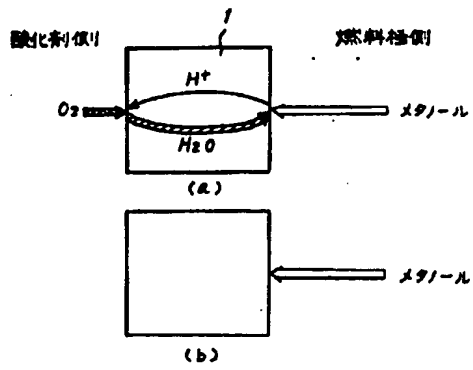
【図7】



【図8】



【図9】



【図11】

